

PRIORITY-DATA: 1973SU-398437 (March 27, 1973)

PATENT-FAMILY: 398437

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

SU 535253 A

November 25, 1976

000

INT-CL (IPC): C04B 35/10

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 535253A

BASIC-ABSTRACT:

Refractory is prep'd. from a charge comprising (in wt.%) technical alumina 12-40, kaolin fibres 3-17, grog (I) 20-52 organo-silicon binder (II) 13-38, magnesium oxide (III) 0.1-0.3 and sodium methyl siliconate (IV) 0.1-0.2. Addn. of (I), (II), (III), and (IV) increases the heat resistance, refractoriness and decreases the contraction.

Full Title Citation Front Review Classification Date Reference Sequences Attachments

KWIC Draw Desc Image

62. Document ID: JP 51126986 A JP 78024185 B

L5: Entry 62 of 69

File: DWPI

Nov 5, 1976

DERWENT-ACC-NO: 1976-95336X

DERWENT-WEEK: 197651

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive water repellant - of sodium silicate, sodium methyl siliconate and water, for porous gypsum and moulded calcium silicate

PRIORITY-DATA: 1975JP-0053025 (April 30, 1975)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 51126986 A

November 5, 1976

000

JP 78024185 B

July 19, 1978

000

INT-CL (IPC): C04B 41/32; C09K 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51126986A

BASIC-ABSTRACT:

Adhesive water repellent used to endow the water repelling property to the surface of porous material particularly gypsum board, or moulded calcium silicate etc., and to improve adhesive property of material to cement mortar or castable refractories, particularly to improve the peeling strength thereof. The prod. consists of a compsn. contg. (a) sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, wherein n being 1-4) and potassium silicate ($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, wherein n being 3-4) in wt. ratio 1:0.25-4 (b) water soluble silicone water repellant (sodium methyl siliconate), and (c) water. 100 pts. wt. of compsn. contains 2.0-9.0 pt. wt. (a), a component (b) wherein sodium methyl siliconate corresp. to ≥ 0.5 wt. % calculated as $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ is contained. The prod. has superior peeling strength and weather resistance; the amount of silicone resin necessary to be used is 1/1.5-1/6 compared to that of prior art, and the adhesive strength is 5 times greater.

Full Title Citation Front Review Classification Date Reference Sequences Attachments

KWIC Draw Desc Image

63. Document ID: JP 51075732 A JP 82053825 B

L5: Entry 63 of 69

File: DWPI

Jun 30, 1976



特 許 願

昭和50年4月30日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 **接層性撥水剤**
2. 発明者 **岐阜市長森北一色1902番地
高 橋 (ほか2名)**
3. 特許出願人 **大阪市浪速区大隅町1丁目121番地
株式会社 大阪パッキング製造所
代表者 精 木 克 己**
4. 代 理 人 **大阪市東区平野町2の10 平和ビル 電話大阪(203) 0941 番
(5685) 弁 理 士 三 枝 八 郎 (ほか1名)**
5. 添附書類の目録

(1) 委 任 状	1 通
(2) 願 書 副 本	1 通
(3) 明 細 書	1 通
(4) 発 明 書	1 通

特許庁



明 細 書

発明の名称 接層性撥水剤

特許請求の範囲

1. 重量比で1:0.25~4の範囲の珪酸ナトリウム及び珪酸カリウム、
 2. ソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶型シリコン撥水剤並びに
 3. 水
- を含有する組成物であつて、該組成物100重量部に、上記1)が2.0~9.0重量部含有され且つ上記2)が $CH_3SiO_{1.5}$ として少なくとも0.5重量部含有されていることを特徴とする接層性撥水剤。

発明の詳細な説明

本発明は改良された撥水剤に関し、その目的と

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ⑪特開昭 51-126986
 ⑬公開日 昭51.(1976)11.5
 ⑭特願昭 50-53025
 ⑮出願日 昭50.(1975)4.30
 審査請求 未請求 (全6頁)
 庁内整理番号

7003 4A
7059 41

⑤日本分類

13(9)E12
22 C53

⑤ Int. Cl²

C09K 3/18//
C04B 4/32

する所は、特に石膏ボード、珪酸カルシウム成形体等の多孔質材料を用いて、建築物の壁、耐火炉、船舶の甲板耐火構造等を形成せしめる際に該多孔質材料表面に優れた撥水性を付与し、該材料とセメントモルタルやキヤスタブル耐火物等との接層性、特に剥離強度を充分なものとするための改良された接層性撥水剤を提供することにある。

一般に石膏ボード、珪酸カルシウム成形体、炭酸マグネシウム成形体、石棉スレート板等の多孔質材料は、吸水率が高い。従つて該材料上にキヤスタブル耐火物やセメントモルタル等の施工を行なつて耐火炉や一般建築物の耐火断熱壁等を形成せしめる際には、上記セメントモルタル等の硬化を充分なものとし所定強度を付与するために多孔質材料表面に撥水処理を施す必要がある。従来よ

り撥水処理剤としてはシリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、メラミン系等が知られ、特にシリコン樹脂を水または適当な溶剤に希釈したシリコン系撥水剤が優れたものとして汎用されている。

しかしながら上記の如き各種の撥水剤はすべて造膜強度が小さくまた長期使用によりその機能が低下する。即ち表面皮膚の強度が低く、それ自体破損しやすく、また部分的もしくは全体的に剥離しやすい欠点がある。特に上記の如く多孔質材料に塗布後これにモルタル等の塗装を行なう場合には、撥水皮膚の破損箇所からモルタル中の水分が多孔質材料中へ吸収され、モルタルの硬化が阻害される弊害がある。しかも撥水処理された材料とモルタル層間の接着強度は著るしく低いために層

間剥離を引き起すという重大な欠点を伴う。更に一般にシリコン系撥水剤はそれ自体比較的高価なものであるのに加え高濃度で多量に使用しなければ良好な撥水性を付与し難く、経済的に極めて不利である。

本発明者らは、上記の如き従来の撥水剤に見られる各種の欠点をすべて解消することを目的として種々研究を重ねてきた。その結果ソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶型シリコン系撥水剤に更に珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムを所定割合で配合した特定の水ガラス組成物を併用する場合には、上記シリコン系撥水剤を極めて少量使用するのみで、優れた撥水効果が発揮され、上記目的がすべて達成されることを見出しここに本発明を完成するに至つた。

即ち本発明はa) 重量比で1:0.25~4の範囲の珪酸ナトリウム及び珪酸カリウム、b) ソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶型シリコン系撥水剤並びにc) 水を含有する組成物であつて、該組成物100重量部に、上記a) が2.0~9.0重量部含有され、且つ上記b) が $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として少なくとも0.5重量部含有されていることを特徴とする接着性撥水剤に係る。

本発明の接着性撥水剤は、これを例えば珪酸カルシウム成形体等の多孔質材料に塗布する場合、従来のシリコン系撥水剤に比べ $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として示されるシリコン成分の使用量を $\frac{1}{1.5} \sim \frac{1}{6}$ 程度以下に減少せしめて従来と同等もしくはそれ以上の優れた撥水効果を発揮し、しかも該撥水剤が塗布された表面にモルタル等を塗装する場合に

は、従来のシリコン系撥水剤を単独で用いる場合に比べ約5倍程度も接着性が増大され、従つて何ら層間剥離現象を起すおそれもなく、良好な接着が可能である。即ち本発明は高価なシリコン系撥水剤を極めて少量用いることにより従来直接には施工困難とされていた多孔質材料へのモルタル塗装を可能としたものであり、その工業的価値は顕著である。

本発明の接着性撥水剤が上記の如く優れた効果を発揮する理由は、現在明確ではないが、使用される水ガラス組成物が水溶型シリコン系撥水剤の撥水効果を助長し、多孔質表面に該撥水剤による優れた撥水皮膚を形成せしめ、且つこれにモルタル塗装を行なう場合、該撥水皮膚中より上記水ガラス成分がモルタル層中へ若干溶出し、セメント

成分との反応により該モルタル層と多孔質材料表面との架橋効果を發揮し両者を強固に接層せしめるものと思われる。これに対してシリコン系撥水剤のみでは、使用量が少なく撥水性が不十分だと、塗装されるモルタル中の水分は多孔質材料中へ吸収され、硬化が行なわれなかつたり行なわれても強度が不十分となる。

逆に使用量を多くし撥水性を充分なものとする、形成された撥水皮膜は水とのなじみを有しないため、モルタルと多孔質材料表面との接着力は極めて低下し、剥離現象を生じることとなる。

本発明に於いて珪酸ナトリウムとしては例えば式 $Na_2O \cdot nSiO_2$ で示されるもののうち $n = 1 \sim 4$ のものが好ましく使用される。また珪酸カリウムとしては式 $K_2O \cdot nSiO_2$ で示されるもののうち

撥水性付与効果に於いては同等の性能を發揮するが、特に耐候性に劣りひびわれや剥離を起す欠点がある。上記ソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶性撥水剤の使用量は、本発明接着性撥水剤を構成する他の配合組成又は該撥水剤の使用時の塗布量等により若干異なるが、通常全組成物中に $CH_3SiO_{1.5}$ として少なくとも0.5重量%とすれば足りる。上記撥水剤は5重量%程度と多量に配合することも勿論可能であるが、多量に用いる場合にも効果が向上するわけではない。通常は全組成物中に $CH_3SiO_{1.5}$ として1~2重量%程度用いるのが好ましい。

本発明の接着性撥水剤を得るに当つては、配合成分とする珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水及び上記シリコン系撥水剤が、上記所定の範囲と

= 3~4 のものが好ましい。之等は通常ナトリウム水ガラス、カリ水ガラス等と呼ばれる水溶液の形態で使用するのが有利である。また上記珪酸ナトリウムと珪酸カリウムとの使用割合は、重量比で1:0.25~4の範囲とする必要がある。この範囲を外れて用いたりまたはいずれか一方のみを用いる場合には、得られる撥水剤による接着強度の改善はあまりのぞめない。このことは後記する実施例に示される通りである。

また本発明に於いてはシリコン系撥水剤としてソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶性のものを使用する。これは撥水剤皮膜の凍結融解性即ち耐候性を考慮して選択されたものである。即ち上記以外のシリコン系撥水剤例えばジメチルポリシロキサン等を主成分とするものでは、

なる限りその混合方法は何ら限定されない。好ましい一例を示せば、まず珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムとして夫々ソーダ水ガラス及びカリ水ガラスを用い、これらを固形分重量比で1:0.25~4の範囲となるように混合後、水で所定濃度に希釈し、ついでシリコン系撥水剤を $CH_3SiO_{1.5}$ として少なくとも0.5重量%となるように添加すればよい。また上記に於いてシリコン系撥水剤を予め所定濃度の水溶液の形態として添加し、組成物中の全水量及び $CH_3SiO_{1.5}$ としての撥水剤量を該撥水剤水溶液で調節することも可能である。

更に本発明の接着性撥水剤には、必要に応じて炭酸ナトリウム、亜鉛華、バント珪酸塩等の公知の硬化促進剤を添加混合することができる。これによれば、得られる撥水剤を多孔質材料に塗布後、

加熱乾燥する必要がなく、且つ該多孔質材料の表面硬度を増し、該材料の機械的強度を更に向上させ得ると共に初期の耐水性を向上させ得る効果がある。更にセメントモルタル等で被覆する場合には、接層面の硬化を促進することができる。

本発明の接層性撥水剤は、従来より公知の各種の方法に従い使用することができる。例えば各種多孔質材料に、刷毛塗り、スプレー塗法、どぶ漬け等を行なえばよい。また本発明接層性撥水剤の塗布量は、通常少なくとも 0.3 g/m^2 程度以上とするのがよい。

以下本発明を更に詳細に説明するため実施例を挙げる。

実施例 1

JIS 3号珪酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $n = 3$)

この試験体につき JIS-A 9513 (1969) に準じて吸水試験を行なった。結果を下記第 1 表に示す。また第 1 表には、上記各試験体の一面にセメントモルタル (砂 6 : ポルトランドセメント 2 : 水 5) を接層硬化させた時の接層面の剪断強度の測定結果を併記する。

第 1 表

No	珪酸ソーダ (固形分)	カリ水ガラス (固形分)	吸水率	モルタル接層面の剪断強度
1	100 重量%	0 重量%	32.4%	0.5 kg/cm^2
2	80	20	13.6	3.5
3	60	40	9.0	4.3
4	40	60	10.4	4.0
5	20	80	10.0	4.5
6	0	100	22.4	0.3
7	0	0	78.0	0

特開 昭51-126986(4)

$B' = 4.1$ 、固形分重量 40%) 及びカリ水ガラス ($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $n = 3.1$, $B' = 4.1$ 、固形分重量 40%) を下記第 1 表に示す固形分重量にて混合し、その 138 g を水 1400 g で希釈し、これにソジウムメチルシリコネートを主成分とするシリコーン撥水剤 (シリコーンを $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として 20 重量% 含有、固形分 30 重量%、東芝シリコン株式会社製「東芝シリコーン TSW 870」) を 81 g 添加し $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ としてのシリコーン含有量が約 1 重量% となるようにした。

かくして得られた各接層性撥水剤試料をかさ比重 0.2 g/cm^3 、大きさ $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 、厚さ 2.5 cm の珪酸カルシウム成形体の表面に、 0.7 g/m^2 の割合となる様刷毛塗りし、次いで 150°C で 1 時間乾燥して試験体を得た。

第 1 表から珪酸ソーダとカリ水ガラスとを固形分量比で 1 : 0.25 ~ 4 の範囲とした No 2 ~ 5 では、吸水率及びモルタル接層面の剪断強度が共に極めて優れることが明らかである。

実施例 2

上記実施例 1 に於けるシリコーン撥水剤の使用量を全体に対し $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として 2 重量% となるようにした以外は同様にして各接層性撥水剤試料を得た。これを用いて実施例 1 と同様の試験を行なった結果は下記第 2 表の通りであつた。

第 2 表

№	珪酸ソーダ (固形分)	カリ水ガラス (固形分)	吸水率	モルタル接 着面の剪断 強度
8	100重量%	0重量%	20.4%	0.6 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$
9	80	20	9.6	5.0
10	60	40	6.4	5.2
11	40	60	6.8	4.9

成分との反応により該モルタル層と多孔質材料表面との架橋効果を発揮し両者を強固に接着せしめるものと思われる。これに対してシリコン系撥水剤のみでは、使用量が少なく撥水性が不充分だと、塗装されるモルタル中の水分は多孔質材料中へ吸収され、硬化が行なわれなかつたり行なわれても強度が不充分となる。

逆に使用量を多くし撥水性を充分なものとする、形成された撥水皮膜は水とのなじみを有しないため、モルタルと多孔質材料表面との接着力は極めて低下し、剥離現象を生じることとなる。

本発明に於いて珪酸ナトリウムとしては例えば式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ で示されるもののうち $n = 1 \sim 4$ のものが好ましく使用される。また珪酸カリウムとしては式 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ で示されるもののうち n

撥水性付与効果に於いては同等の性能を発揮するが、特に耐候性に劣りひびわれや剥離を起す欠点がある。上記ソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶性撥水剤の使用量は、本発明接着性撥水剤を構成する他の配合組成又は該撥水剤の使用時の塗布量等により若干異なるが、通常全組成物中に $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として少なくとも 0.5 重量%とすれば足りる。上記撥水剤は 5 重量%程度と多量に配合することも勿論可能であるが、多量に用い

特開昭51-126986(5)

ガラス組成物を所定量の水で希釈し、これに更にソジウムメチルシリコネートを主成分とするシリコン撥水剤を $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ としてのシリコン含有量が全体に対し約 1 重量%となる様配合して下記第 3 表に示す 4 種の本発明の接着性撥水剤を夫々 1000 g 得た。

これらを比重 0.2 g/cm³ の珪酸カルシウム成形

特開昭51-126983(3)

= 3 ~ 4 のものが好ましい。之等は通常ナトリウム水ガラス、カリ水ガラス等と呼ばれる水溶液の形態で使用するのが有利である。また上記珪酸ナトリウムと珪酸カリウムとの使用割合は、重量比で 1 : 0.25 ~ 4 の範囲とする必要がある。この範囲を外れて用いたりまたはいずれか一方のみを用いる場合には、得られる撥水剤による接着強度の改善はあまりのぞめない。このことは後記する実施例に示される通りである。

また本発明に於いてはシリコン系撥水剤としてソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶性のものを使用する。これは撥水剤皮膜の凍融融解性即ち耐候性を考慮して選択されたものである。即ち上記以外のシリコン系撥水剤例えばジメチルポリシロキサン等を主成分とするものでは、

なる限りその混合方法は何ら限定されない。好ましい一例を示せば、まず珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムとして夫々ソーダ水ガラス及びカリ水ガラスを用い、これらを固形分重量比で 1 : 0.25 ~ 4 の範囲となるように混合後、水で所定濃度に希釈し、ついでシリコン系撥水剤を $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ として少なくとも 0.5 重量%となるように添加すればよい。また上記に於いてシリコン系撥水剤を予め所定濃度の水溶液の形態として添加し、組

第5表 メラミン樹脂防水剤使用

片	メラミン重量%	吸水率(%)	モルタル接層面の剪断強度 (kg/cm ²)
24	5	41.2	0(接層しない)
25	40	15.0	0.7

上記第4表及び第5表から明らかな通り珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムを使用しない場合、シリコーン撥水剤を $CH_3SiO_{1.5}$ として2重量%以下にすることは吸水率の低下即ち撥水性の低下から困難であることがわかる。またメラミン樹脂を防水剤とする場合実に40重量%以上もの多量使用してはじめて本発明と同程度の撥水性が得られることがわかる。しかも之等の場合、モルタル接層面との剪断強度はいかなる量で撥水剤を用いても

JIS-A 5209-1967の方法に準じて凍結融解試験を行なった。その結果は第6表の通りであった。

第6表

試料	結果
本発明ソジウムシリコネート系接層性撥水剤使用	10回の凍結融解試験後珪酸カルシウム成形体の形状に変化認められず。
ジメチルポリシロキサン系接層性撥水剤使用	第1回目の凍結融解試験時に珪酸カルシウム成形体に剥離が生じた。
撥水剤使用なし	(同上)

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 八 郎
(ほか1名)



特開 昭51-126986(6)

ほとんど改善されないことが明らかである。

比較例2

JIS 3号珪酸ソーダを固形分として75重量%、カリ水ガラスを固形分として25重量%の割合に混合したもの138gを水1400gで分散混合して希釈し、これにソジウムメチルシリコネートを主成分とする水溶型撥水剤及びジメチルポリシロキサンを主成分とするエマルジョン型撥水剤を夫々 $CH_3SiO_{1.5}$ としてシリコーン含有量が2重量%となるように混合して、これらの組成物を実施例1と同様にかさ比重0.2g/cm³の珪酸カルシウム成形体に塗布した。これらの撥水剤を塗布後乾燥した。

珪酸カルシウム成形体と、何ら以上の撥水剤を塗布してない珪酸カルシウム成形体3片について

6 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

トスダン・オズミ・テラソフ
岐阜県本巣郡穂積町祖父江46の56番地
御 厨 秀 俊
トスダン・オズミ・テラソフ
岐阜県本巣郡穂積町祖父江46の56番地
滝 川 トオル 徹

(2) 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル
(6521) 弁理士 三 枝 英 二

